

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ ГРАФЕНА

А.А. Белослудцева¹, Л.Д. Баркалов¹Научные руководители: к. ф.-м. н. Н.Г. Бобенко², к. ф.-м. н. А.Н. Пономарёв²¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: Ann.Bell0301@gmail.com

LOW-TEMPERATURE HEAT CAPACITY OF GRAPHENE

A.A. Belosludtseva¹, L.D. Barkalov¹Scientific Supervisor: PhD N.G. Bobenko², PhD A.N. Ponomarev²¹Tomsk State University of Control System and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050E-mail: Ann.Bell0301@gmail.com

Abstract. The expression for the electronic heat capacity of the graphene with impurities and areas of short-range order was obtained in this study. It is shown that the value of heat capacity is determined linear contributions from the ideal structure and impurities. The quadratic contribution from scattering at the short-range structures determined by the size of an elementary translational element graphene. It can significantly change the temperature behavior of the heat capacity of the ordering and stratification cases. A comparison the calculated values of the electronic contribution and theoretical data on the phonon heat capacity allow us to say that the electronic heat capacity of non-ideal graphene can be decisive in the temperature range up to $\sim 100\text{K}$.

Введение. Современные технические возможности пока не позволяют экспериментально исследовать теплоемкость графена. На настоящий момент существуют единичные теоретические работы по теплоемкости преимущественно идеального графена [1-3]. Однако, ряд исследователей [4] сходятся во мнении, что дефекты в решетке, примеси, различные изотопы, механические "морщины / складки" или контакты с другими материалами способны сильно влиять на температурное поведение теплоемкости. Авторы [1-3] отмечают, что именно примеси, кулоновское взаимодействие, площадь графенового листа и, возможно, фононное взаимодействие определяют низкотемпературное поведение теплоемкости. В рамках настоящего исследования была рассчитана электронная теплоемкость графена с примесями и областями ближнего порядка.

Материалы и методы исследования. Понятие параметра ближнего порядка можно использовать для качественного и количественного описания дефектности структуры графена. Для бездефектной структуры сумма параметров ближнего порядка считается равной 0. В случае расположения топологических дефектов в первой координационной сфере и атомов другого сорта во второй и последующей координационных сферах сумма параметров порядка положительна, а когда в первой координационной сфере имеются атомы, отличные от углерода, эта сумма отрицательна. Значение параметра порядка тем больше отличается от 0, чем больше концентрация дефектов в структуре графена.

Расчет теплоемкости для металлизированного эпитаксиального графена с примесями и структурными областями типа ближнего порядка проводился методом температурных функций Грина с использованием полученных ранее в [5] выражений для времени релаксации. Выражение для электронной теплоемкости графена, полученное нами аналогично тому, как было сделано в [6], приведено ниже:

$$C = \frac{2}{3} \frac{\pi^2 k^2}{\hbar v_F^2} \left\{ v_0 T + \frac{1}{\tau_{np}} \left(5 \left(1 - \frac{1-c}{N} \alpha \right) T + 2 \frac{1-c}{N} \alpha \beta T^2 \right) \right\}, \quad (1)$$

здесь v_F - скорость электронов на уровне Ферми, $v_0 = \frac{m}{2\pi\hbar^2}$ - плотность электронных состояний на уровне Ферми, $\tau_{np}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} c U_0^2 v_0$ - обратное время релаксации электронов на примеси, c - концентрация примеси, α - параметр ближнего порядка, N - количество атомов в ближнеупорядоченной области, $\beta = \pi \frac{R^2 m}{\hbar^2} k$. В (1) опущено слагаемое $T \tau_{np}^{-1} \left(\frac{1-c}{N} \alpha - 1 \right) \ln \left(1 + \frac{1-c}{N} \alpha (\beta T - 1) \right)$ в фигурных скобках. В области рассматриваемых температур (до ~60K) оно не влияет на температурное поведение C . При температуре ~100K и выше данный вклад может оказаться существенным.

Результаты. Теплоемкость (1) зависит от температуры, параметра ближнего порядка, размеров элементарной ячейки графена, концентрации инородных атомов. Основные линейные по температуре вклады определяются ПЭС бездефектного графена (первое слагаемое) и рассеянием электронов на примеси (второе слагаемое при $\alpha=0$). Линейный вклад от рассеяния электронов на областях ближнего порядка незначительно увеличивает теплоёмкость в случае упорядочения и уменьшает при расслоении (~5%). Квадратичный - определяется величиной β , зависящей от размера элементарной ячейки графена. Для элементарной ячейки с линейным размером, и квадратичный вклад практически отсутствует. Для графена, сформированного из суперячеек с $R \approx 2.5nm$, и данное слагаемое вносит значительный вклад в теплоемкость. В случае упорядочения квадратичный вклад уменьшает, а в случае расслоения увеличивает электронную теплоемкость.

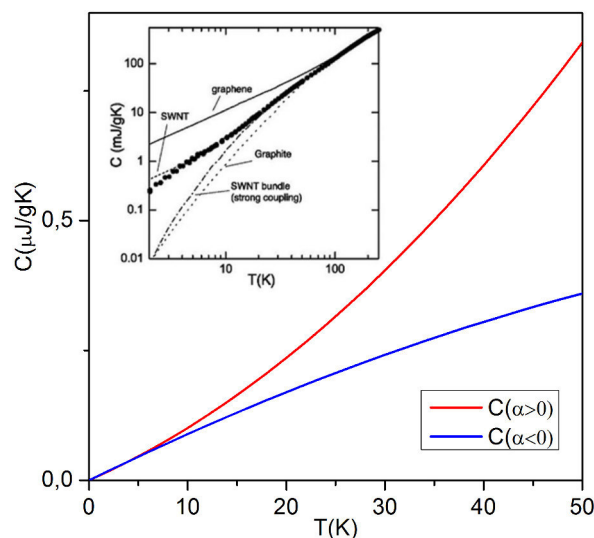


Рис.1. Температурные зависимости электронной теплоемкости для случаев упорядочения ($\alpha=-0,17$) и расслоения ($\alpha=0,61$). На вставке представлена теплоемкость углеродных наноматериалов [7].

Если параметр ближнего порядка α в (1) зависит от температуры так, что меняет знак, т.е. происходит переход расслоение-упорядочение, то на $C(T)$ будет наблюдаться скачек при температуре перехода.

На Рис.1 приведены температурные зависимости электронной теплоемкости для случаев упорядочения ($\alpha < 0$) и расслоения ($\alpha > 0$). Полученные зависимости подобны и близки по величине с рассчитанной фононной теплоемкостью и экспериментальными данными для одностенных углеродных нанотрубок (вставка из Рис.1). Т.е. электронная теплоемкость неидеального графена может быть определяющей в области температур до $\sim 100\text{K}$. Тем более что вопрос о существовании фононов в сильно неоднородных структурах требует отдельного обсуждения.

Заключение. В рамках настоящего исследования было получено выражение для электронной теплоемкости графена с примесями и локальными областями ближнего порядка. Показано, что величину теплоемкости определяют линейные вклады от идеальной структуры и примесный. Квадратичный вклад от рассеяния на областях ближнего порядка определяется размерами элементарного трансляционного элемента структуры графена и может также существенно изменять температурное поведение теплоемкости для случаев упорядочения и расслоения. Сравнение значений рассчитанного электронного вклада и теоретических данных о фононной теплоемкости графена позволяют говорить о том, что электронная теплоемкость неидеального графена может быть определяющей в области температур до $\sim 100\text{K}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra, L. P., Mishra, L. K. (2015). A theoretical evolution of specific heat of carbon nanotubes as a function of temperature. *Int. J. Chem. Sci.*, no. 13(2), pp. 585-592.
2. Alisultanov, Z.Z., Reis, M.S. (2016). Magneto-oscillations on specific heat of graphene monolayer. *Phys. Lett. A.*, no. 380, pp. 470–474.
3. Fong, K. Ch, Wollman, E. E., Ravi, H. (2013) Measurement of the Electronic Thermal Conductance Channels and Heat Capacity of Graphene at Low Temperature. *Phys.Rev.* no.3.
4. Pop, E., Varshney, V., Roy, Ajit K. (2012). Thermal properties of graphene: Fundamental and applications. *Materials Research Society*, no. 37, pp.1273-1281.
5. Бобенко Н.Г., Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарев А.Н., Баркалов Л.Д., Латышев А.М., Истомина Е.Б., Белослудцева А.А. Бобенко А.В. Ближний порядок и электронные свойства в эпитаксиальном графене // Тезисы докладов Международная конференция Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций. – Томск, 2016 – С. 115-116.
6. Ponomarev, A. N., Egorushkin, V. E., Melnikova, N. V., Bobenko, N.G. (2015) On the low-temperature anomalies of specific heat in disordered carbon nanotubes. *Physica E.*, no.66, pp. 13-17.
7. Hone, J., Batlogg, B., Benes, Z., Johnson, A.T., Fischer, J.E. (2000). Quantized phonon spectrum of singlewall carbon nanotubes. *Science*, no.289, pp.1730-1733.